

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 632 455

(21) N° d'enregistrement national :

89 07325

(51) Int Cl⁴ : H 01 M 4/60, 6/18.

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 2 juin 1989.

(30) Priorité : JP, 2 juin 1988, n° 134457/1988.

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 49 du 8 décembre 1989.

(60) Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

(71) Demandeur(s) : NIPPON OIL CO. LTD. — JP.

(72) Inventeur(s) : Nobuyuki Kuroda ; Hiroshi Kobayashi ; Ka-
zuo Matsuura.

(73) Titulaire(s) :

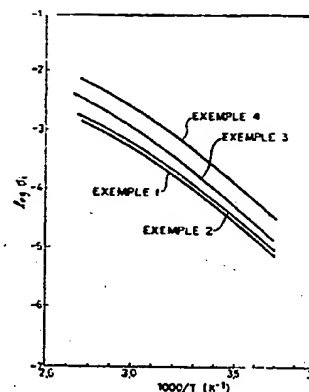
(74) Mandataire(s) : Cabinet Plasseraud.

(54) Electrolyte solide polymérique.

(57) La présente invention concerne un électrolyte solide poly-
mérique.

Cet électrolyte solide polymérique comprend une molécule
réticulée formée en polymérisant un polyéthylèneglycol ayant
des groupes acryliques ou méthacryliques aux deux extrémités
et contenant a un copolymère de type acrylate spécifique, b un
polyéthylèneglycol de faible poids moléculaire dont les deux
extrémités sont méthyl-etherifiées, et c un sel de métal alcalin
ou un sel d'ammonium.

L'électrolyte solide polymérique de la présente invention a
une conductivité ionique σ , de 10^{-5} S/cm ou supérieure à la
température ambiante et est applicable à la solidification totale
des piles au lithium et des dispositifs d'affichage
électrochrome.



FR 2 632 455 - A1

D

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention — 75732 PARIS CEDEX 15

ELECTROLYTE SOLIDE POLYMERIQUE

5 La présente invention concerne un polymère conducteur ionique ou un électrolyte solide polymérique.

Recemment ont été développés des électrolytes solides de polymères organiques qui ont des avantages tels que (1) ils sont plus faciles à mouler et aussi à mettre sous forme de films fins de grande surface et (2) ils sont plus souples et de meilleure adhérence aux électrodes que les électrolytes solides minéraux.

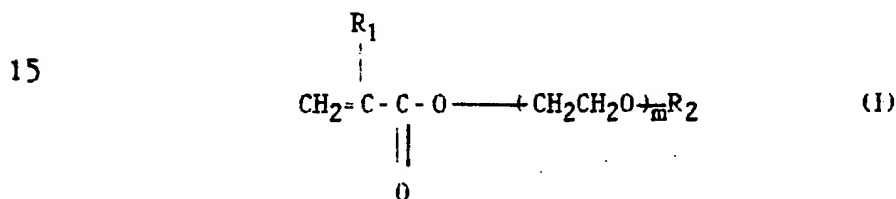
10 Comme électrolyte solide polymérique, M.B. Armand et al. ont proposé un mélange d'oxyde de polyéthylène et d'un sel de métal alcalin (Fast Ion Transport in Solids, 131, 1979). Cependant, la conductivité de l'électrolyte solide est inférieure à 10^{-6} S/cm à la température ambiante, la solidité de ses films est faible et son adhérence aux électrodes n'est pas satisfaisante. Ainsi, on souhaite qu'il soit amélioré.

15 Afin d'augmenter la solidité du film on a proposé un procédé de réticulation par la réaction d'un polyéthylèneglycol trifonctionnel et d'un dérivé de diisocyanate (brevet japonais ouvert à l'inspection publique N° 48716/1987), un procédé de réticulation pour former des molécules réticulées par la polymérisation du diacrylate de polyéthylèneglycol (brevet japonais ouvert à l'inspection publique
20 N° 285954/1987), et d'autres procédés. Cependant, on a souhaité d'autres améliorations concernant l'équilibre des propriétés comme la solidité du film, la conductivité ionique et l'adhérence aux électrodes.

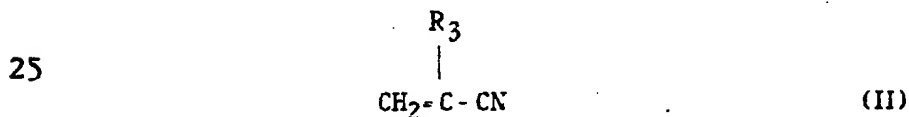
L'objet de la présente invention est de proposer un électrolyte solide polymérique ayant une conductivité ionique de 10^{-5} S/cm ou plus à la température ambiante, une grande solidité de film même avec une épaisseur de 100 μ m ou moins et une excellente adhérence aux électrodes.

- 5 L'objet ci-dessus peut être atteint en proposant un électrolyte solide polymérique qui comprend une molécule réticulée formée en polymérisant un polyéthylèneglycol ayant des groupes acryliques ou méthacryliques aux deux extrémités et contenant un copolymère illustré en (a) ci-dessous, (b) un polyéthylèneglycol de faible poids moléculaire dont les deux extrémités sont méthyl-
10 étherifiées et (c) un sel de métal alcalin ou un sel d'ammonium.

(a) un copolymère d'un composé représenté par la formule générale (I) suivante et d'un composé représenté par les formules générales (II) et/ou (III).

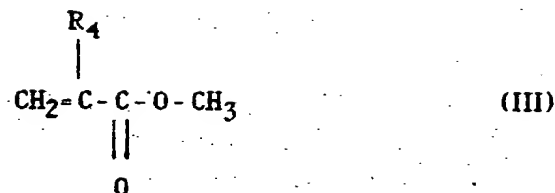


- 20 dans laquelle R_1 est l'hydrogène ou un groupe alkyle avec un nombre d'atomes de carbone de 1 à 5, R_2 est un groupe alkyle avec un nombre d'atomes de carbone de 1 à 5 et m est un nombre entier tel que $2 \leq m \leq 30$.



- 30 dans laquelle R_3 est l'hydrogène ou un groupe alkyle avec un nombre d'atomes de carbone de 1 à 3, et

3



dans laquelle R_4 est l'hydrogène ou un groupe alkyle avec un nombre d'atomes de carbone de 1 à 3.

La figure 1 montre la relation entre la température et la conductivité ionique σ_i des polyélectrolytes solides obtenus dans les exemples 1 à 4.

Dans la présente invention, la molécule réticulée contenant les constituants (a) à (c) est une molécule formée par la polymérisation et la réticulation d'un polyéthylenglycol ayant aux deux extrémités des groupes acryliques ou méthacryliques capables de réaliser une polymérisation vinylique (dénommé ci-après diacrylate de polyéthylèneglycol). Le diacrylate de polyéthylèneglycol utilisé comporte de préférence un nombre d'unités d'oxyéthylène de 4 à 30, un nombre d'unités de 6 à 25 étant encore préféré.

Le composé représenté par la formule générale (I) et utile dans la pratique de la présente invention est un macromère du type polyéther de formule (I) dans lequel le nombre d'unités d'oxyéthylène m est situé dans la gamme telle que $2 \leq m \leq 30$, de préférence dans la gamme telle que $4 \leq m \leq 25$, R_1 est de préférence l'hydrogène ou un groupe méthyle, R_2 est de préférence un groupe méthyle ou éthyle.

Le composé représenté par la formule générale (II) et utile dans la pratique de la présente invention comprend l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, l' α -éthylacrylonitrile, l' α -isopropylacrylonitrile et analogues.

Parmi ceux-ci on préfère l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile.

Le composé représenté par la formule générale (III) et utile dans la pratique de la présente invention comprend l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, l' α -éthylacrylate de méthyle, l' α -isopropylacrylate de méthyle, l' α -n-butylacrylate de méthyle et analogues. Parmi ceux-ci on préfère l'acrylate de méthyle et le méthacrylate de méthyle.

Le copolymère (a) peut être obtenu par la copolymérisation d'un composé représenté par la formule générale (I) et d'un composé représenté par la formule générale (II) et/ou (III) en présence d'un amorceur de polymérisation radicalaire

classique.

Si la teneur en la structure provenant du compose de formule générale (I) est trop importante dans la molécule du copolymère (a), la solidité du film d'électrolyte solide polymérique résultant tend à être dégradée. Par contre, si elle est trop faible, la conductivité ionique du film d'électrolyte solide polymérique tend à être réduite. En conséquence, la teneur est de préférence située dans la gamme de 20 à 80 % molaires dans la molécule, une teneur de 40 à 60 % molaires étant particulièrement préférée.

Le poids moléculaire moyen du copolymère (a) se situe de préférence dans la gamme de 5000 à 200000, en particulier dans la gamme de 10000 à 100000.

Le polyéthylèneglycol de faible poids moléculaire (b) utile dans la pratique de la présente invention est un polyéthylèneglycol dont les deux extrémités sont méthyl-étherifiées et dont le poids moléculaire moyen se situe de préférence dans la gamme de 200 à 3000, en particulier dans la gamme de 300 à 2000.

Le sel de métal alcalin qui doit être utilisé en tant que constituant (c) dans la présente invention peut comprendre le perchlorate de lithium, le perchlorate de sodium, le perchlorate de potassium, le tétrafluoroborate de lithium, le tétrafluoroborate de sodium, le tétrafluoroborate de potassium, l'hexafluorophosphate de lithium, l'hexafluorophosphate de potassium, le trifluoroacetate de lithium, le trifluorométhanesulfonate de lithium et analogues.

Le sel d'ammonium qui doit être utilisé en tant que constituant (c) dans la présente invention peut comprendre le perchlorate de tétra-isopropylammonium, le perchlorate de tétra-n-butylammonium, le tétrafluoroborate de tétra-n-butylammonium, l'hexafluorophosphate de tétra-n-butylammonium, le trifluorométhanesulfonate de tétra-n-butylammonium et analogues.

Les proportions pondérales du copolymère (a) au polyéthylèneglycol de faible poids moléculaire (b) sont de préférence dans la gamme de (a) : (b) = 1 : 0,1 à 1 : 10, en particulier dans la gamme de (a) : (b) = 1 : 0,5 - 1 : 5.

La quantité du diacrylate de polyéthylèneglycol utilisée pour former la molécule réticulée se situe de préférence dans la gamme de 10 à 200 parties en poids, de préférence encore dans la gamme de 30 à 100 parties en poids, sur la base de 100 parties en poids du total du polymère (a) et du polyéthylèneglycol de faible poids moléculaire (b).

La quantité du sel de métal alcalin ou du sel d'ammonium (c) se situe de préférence dans la gamme de 1 à 30 parties en poids en particulier dans la gamme de 3

à 20 parties en poids, sur la base de 100 parties en poids du total du copolymère (a), du polyéthylèneglycol de faible poids moléculaire (b) et du diacrylate de polyéthylèneglycol.

- 5 Aucune limitation particulière n'est imposée au procédé de préparation de l'électrolyte solide polymérique selon la présente invention. Le procédé suivant peut être utilisé à titre d'exemple.

- 10 Le procédé comprend la polymérisation du diacrylate de polyéthylèneglycol en présence du copolymère (a), du polyéthylèneglycol de faible poids moléculaire (b) et du sel de métal alcalin ou du sel d'ammonium (c) pour former une molécule reticulée, produisant ainsi l'électrolyte solide polymérique selon la présente invention.

- 15 Le procédé va être illustré plus en détail ci-dessous. Les constituants (a) à (c) ci-dessus, le diacrylate de polyéthylèneglycol et un amorceur de photopolymérisation tel que la 2-hydroxy-2-méthylpropiophenone (1 à 2 % en poids) sont dissouts dans un solvant tel que l'acétone, l'éthanol et le tétrahydrofuranne pour former une solution homogène. Puis on fait couler la solution pour qu'elle s'étale sur un substrat. Ensuite le solvant est sensiblement éliminé et le film résultant est durci par exposition à des rayons ultraviolets ou par application de chaleur pour obtenir l'électrolyte solide polymérique de la présente invention.

- 20 Selon un autre procédé, les corps réagissants peuvent être soumis à une polymérisation à l'état fondu en présence d'un amorceur de polymérisation radicalaire tel que l'azobisisobutyronitrile pour obtenir l'électrolyte solide polymérique.

- 25 Il n'existe aucune restriction particulière concernant la forme de l'électrolyte solide polymérique de la présente invention. Il peut revêtir différentes formes en fonction de ses utilisations. Cependant, il est particulièrement utile dans la présente invention de le transformer en film. Son épaisseur se situe de préférence dans la gamme de 1 μm à 1000 μm , en particulier de 5 μm à 300 μm .

- 30 La présence du copolymère (a) est indispensable dans la présente invention. Si le copolymère (a) n'est pas présent, on ne peut pas obtenir des films solides du fait de la faible aptitude à la formation d'un film. L'addition du copolymère (a) a pour résultat d'améliorer de façon sensible l'aptitude à la formation d'un film et aussi la conductivité ionique. Ainsi, peuvent être obtenus de façon surprenante des films

d'électrolyte solide polymérique qui ont des conductivités de 10^{-5} à 10^{-3} S/cm à la température ambiante et une bonne adhérence aux électrodes.

L'électrolyte solide polymérique de la présente invention qui présente les effets ci-dessus est largement applicable, en tant que dispositif ionique, à la solidification totale des piles au lithium et des piles plastiques et des électrolytes pour affichage électrochrome.

La présente invention va être décrite plus précisément à l'aide des exemples suivants. Cependant, la présente invention n'est pas limitée à, ou par ces exemples.

Exemple 1

Une copolymérisation radicalaire du monométhacrylate de polyéthylèneglycol (nombre d'unités C- C- O : 9) et de l'acrylonitrile a été réalisée dans le toluène en tant que solvant en présence d'azobisisobutyronitrile en tant qu'amorceur. La composition du copolymère peut être modifiée par le rapport d'alimentation lors de la polymérisation. Dans cet exemple, un copolymère consistant en 48,3 % molaires de la structure provenant du monométhacrylate de polyéthylèneglycol et en 51,7 % de la structure provenant de l'acrylonitrile et ayant un poids moléculaire moyen de 47000 a été synthétisé pour une utilisation ultérieure.

Dans 10 ml d'acétone ont été dissouts 1 g dudit copolymère, 1 g de diméthacrylate de polyéthylèneglycol (nombre d'unités C- C- O : 23), 1 g de diméthyléther de polyéthylèneglycol (nombre d'unités C- C- O : 8) et 158 mg (8 % en poids) de perchlorate de lithium. Une petite quantité d'azobisisobutyronitrile a été ajoutée à la solution qui a ensuite été agitée suffisamment. Puis, la solution obtenue a été soumise à une polymérisation à 60°C sur une plaque de Teflon® dans une atmosphère d'azote tout en provoquant l'évaporation de l'acétone, de sorte qu'un film transparent et solide d'électrolyte solide polymérique d'une épaisseur de 55 µm a été obtenu. Après un séchage total du film à 70°C au moyen d'un sécheur sous vide, sa conductivité ionique σ_i a été mesurée selon la méthode de l'impédance complexe. Elle s'est révélée être de $8,0 \times 10^{-5}$ S/cm à 25°C comme montre à la figure unique.

Exemple comparatif 1

Un électrolyte solide polymérique a été synthétisé dans le système de l'exemple 1 mais ne contenant pas le copolymère, c'est à dire un système consistant en 1 g de diméthacrylate de polyéthylèneglycol (nombre d'unités C- C- O : 23), 1 g de

diméthylether de polyéthylèneglycol (nombre d'unités C- C- O : 8) et 174 mg (8 % en poids) de perchlorate de lithium. L'électrolyte solide polymérique était un film très fragile et sa conductivité ionique était de 2.1×10^{-5} S/cm.

5 Exemple 2

Dans 10 ml d'acétone ont été dissouts 1 g du copolymère de l'exemple 1, 1 g de diméthacrylate de polyéthylèneglycol (nombre d'unités C- C- O : 23), 2 g de diméthylether de polyéthylèneglycol (nombre d'unités C- C- O : 8) et 210 mg (8 % en poids) de perchlorate de lithium. Une petite quantité d'azobisisobutyronitrile a été ajoutée à la solution qui a ensuite été agitée suffisamment. Puis, la solution obtenue a été soumise à une polymérisation à 60° C sur une plaque de Teflon® dans une atmosphère d'azote tout en provoquant l'évaporation de l'acétone, de sorte qu'un film transparent et solide d'électrolyte solide polymérique d'une épaisseur de 78 µm a été obtenu. Après un séchage total du film à 70° C au moyen d'un sècheur sous vide, sa conductivité ionique σ_i a été mesurée selon la méthode de l'impédance complexe. Elle s'est révélée être de $9,2 \times 10^{-5}$ S/cm à 25° C comme montré à la figure unique.

15 Exemple comparatif 2

Lorsque la synthèse a été réalisée dans le système de l'exemple 2 mais ne contenant pas le copolymère, c'est à dire un système consistant en 1 g de diméthacrylate de polyéthylèneglycol (nombre d'unités C- C- O : 23), 2 g de diméthylether de polyéthylèneglycol (nombre d'unités C- C- O : 8) et 261 mg (8 % en poids) de perchlorate de lithium, le produit n'était pas sous forme solide mais sous forme d'un liquide visqueux.

25

Exemple 3

Une copolymérisation radicalaire du monométhacrylate de polyéthylèneglycol (nombre d'unités C- C- O : 9) et du méthacrylate de méthyle a été réalisée dans le toluène en tant que solvant en présence d'azobisisobutyronitrile en tant qu'amorceur. La composition du copolymère peut être modifiée par le rapport d'alimentation lors de la polymérisation. Dans cet exemple, un copolymère consistant en 51,6 % molaires de la structure provenant du monométhacrylate de polyéthylèneglycol et en 48,4 % de la structure provenant du méthacrylate de méthyle

et ayant un poids moléculaire moyen de 58000 a été synthétisé pour une utilisation ultérieure.

- 5 Dans 10 ml d'acétone ont été dissouts 1 g dudit copolymère, 1 g de diméthacrylate de polyéthylèneglycol (nombre d'unités C- C- O : 23), 2 g de diméthyléther de polyéthylèneglycol (nombre d'unités C- C- O : 8) et 348 mg (8 % en poids) de perchlorate de lithium. Une petite quantité d'azobisisobutyronitrile a été ajoutée à la solution qui a ensuite été agitée suffisamment. Puis, la solution obtenue a été soumise à une polymérisation à 60°C sur une plaque de Teflon® dans une atmosphère d'azote tout en provoquant l'évaporation de l'acétone, de sorte qu'un film transparent d'électrolyte solide polymérique d'une épaisseur de 90 µm a été obtenu.
- 10 Après un séchage total du film à 70°C au moyen d'un sécheur sous vide, sa conductivité ionique σ_i a été mesurée selon la méthode de l'impédance complexe. Elle s'est révélée être de 1.4×10^{-4} S/cm à 25°C comme montre la figure unique.

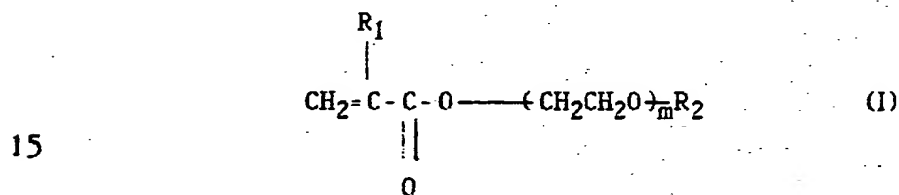
15 Exemple 4

- Dans 10 ml d'acétone ont été dissouts 1 g du copolymère de l'exemple 3, 1 g de diméthacrylate de polyéthylèneglycol (nombre d'unités C- C- O : 23), 3 g de diméthyléther de polyéthylèneglycol (nombre d'unités C- C- O : 8) et 435 mg (8 % en poids) de perchlorate de lithium. Une petite quantité d'azobisisobutyronitrile a été ajoutée à la solution qui a ensuite été agitée suffisamment. Puis, la solution obtenue a été soumise à une polymérisation à 60°C sur une plaque de Teflon® dans une atmosphère d'azote tout en provoquant l'évaporation de l'acétone de sorte qu'un film transparent d'électrolyte solide polymérique d'une épaisseur de 85 µm a été obtenu.
- 20 Après un séchage total du film à 70°C au moyen d'un sécheur sous vide, sa conductivité ionique σ_i a été mesurée selon la méthode de l'impédance complexe. Elle s'est révélée être de 3.4×10^{-4} S/cm à 25°C comme montré à la figure unique.
- 25

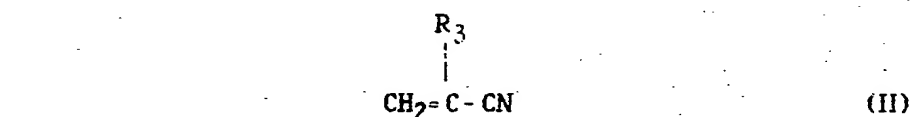
REVENDICATIONS

1. Electrolyte solide polymérique caractérisé en ce qu'il comprend une
 5 molécule réticulée formée en polymérisant un polyéthylèneglycol ayant des groupes
 acryliques ou methacryliques aux deux extrémités et contenant un copolymère
 illustré en (a) ci-dessous, (b) un polyéthylèneglycol de faible poids moléculaire dont
 les deux extrémités sont méthyl-étherifiées et (c) un sel de métal alcalin ou un sel
 d'ammonium:

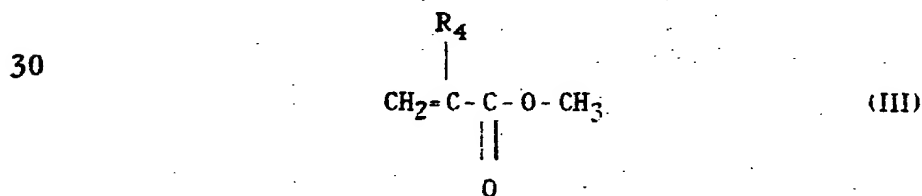
(a) un copolymère d'un composé représenté par la formule générale (I)
 10 suivante et d'un composé représenté par les formules générales (II) et/ou (III),



20 dans laquelle R_1 est l'hydrogène ou un groupe alkyle avec un nombre
 d'atomes de carbone de 1 à 5. R_2 est un groupe alkyle avec un nombre d'atomes de
 carbone de 1 à 5 et m est un nombre entier tel que $2 \leq m \leq 30$.



dans laquelle R_3 est l'hydrogène ou un groupe alkyle avec un nombre
 d'atomes de carbone de 1 à 3, et



dans laquelle R_4 est l'hydrogène ou un groupe alkyle avec un nombre d'atomes de carbone de 1 à 3.

2. Electrolyte solide polymérique selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est sous forme d'un film.

5 3. Electrolyte solide polymérique selon la revendication 1, caractérisé en ce que le diacrylate de polyéthyléneglycol utilisé pour former la molécule réticulée comporte un nombre d'unités d'oxyéthylène de 4 à 30.

4. Electrolyte solide polymérique selon la revendication 1, caractérisé en ce que le compose représenté par la formule générale (II) est choisi dans le groupe
10 comprenant l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, l' α -éthylacrylonitrile, l' α -isopropylacrylonitrile.

5. Electrolyte solide polymérique selon la revendication 1, caractérisé en ce que le compose représenté par la formule générale (III) est choisi dans le groupe qui comprend l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, l' α -éthylacrylate de
15 méthyle, l' α -isopropylacrylate de méthyle, l' α -n-butylacrylate de méthyle.

6. Electrolyte solide polymérique selon la revendication 1, caractérisé en ce que la teneur de la structure provenant du compose de formule générale (I) dans la molécule du copolymère (a) est située dans la gamme de 20 à 80 % molaires.

7. Electrolyte solide polymérique selon la revendication 1, caractérisé en ce
20 que le poids moléculaire moyen du copolymère (a) se situe dans la gamme de 5000 à 200000.

8. Electrolyte solide polymérique selon la revendication 1, caractérisé en ce que le poids moléculaire moyen du polyéthyléneglycol de faible poids moléculaire (b) se situe dans la gamme de 200 à 3000.

25 9. Electrolyte solide polymérique selon la revendication 1, caractérisé en ce que le sel de métal alcalin utilisé en tant que constituant (c) est choisi dans le groupe comprenant le perchlorate de lithium, le perchlorate de sodium, le perchlorate de potassium, le tétrafluoroborate de lithium, le tétrafluoroborate de sodium, le tétrafluoroborate de potassium, l'hexafluorophosphate de lithium, l'hexafluorophosphate de potassium, le trifluoroacétate de lithium et le
30 trifluorométhanesulfonate de lithium.

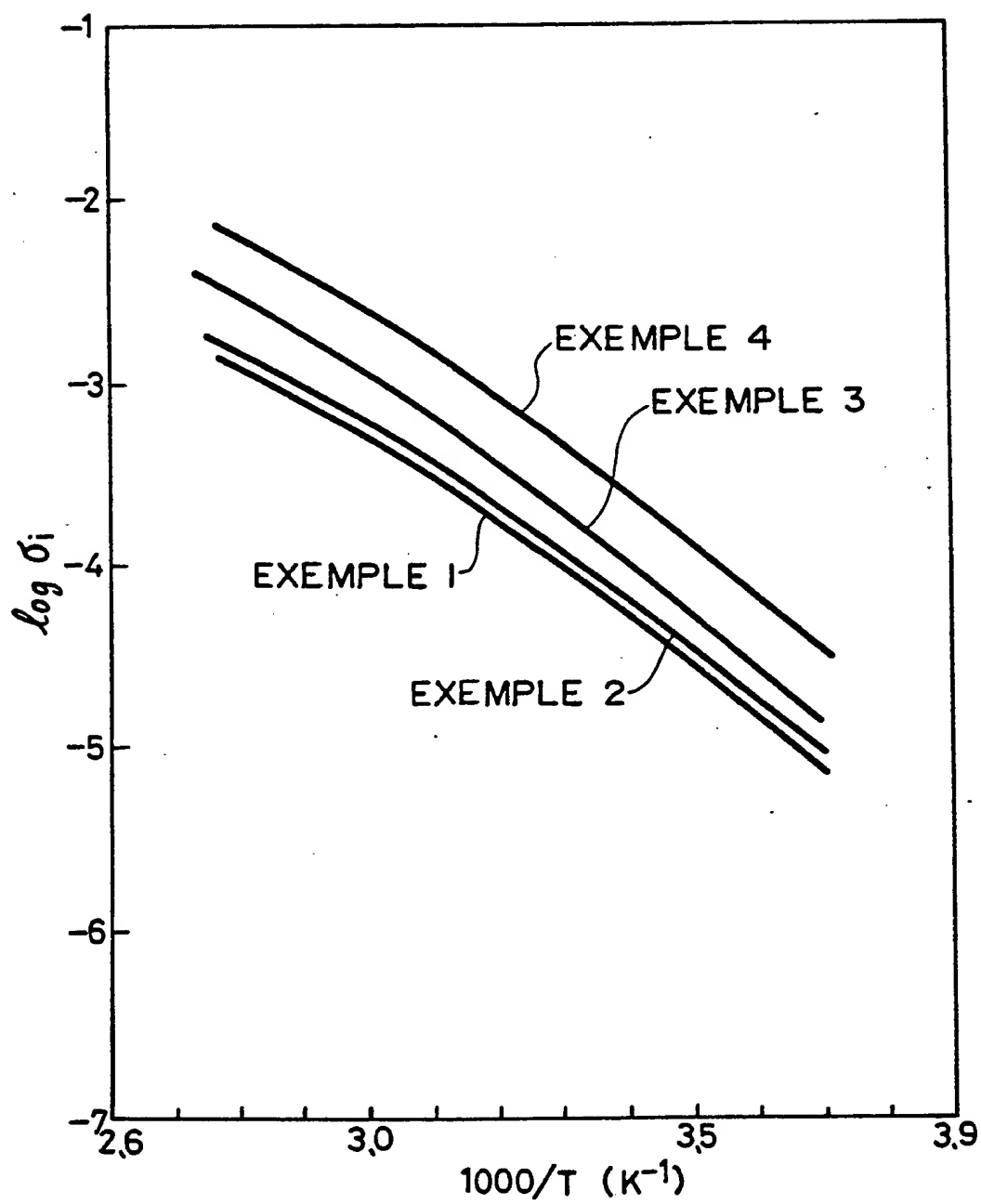
10. Electrolyte solide polymérique selon la revendication 1, caractérisé en ce que le sel d'ammonium utilisé en tant que constituant (c) est choisi dans le groupe comprenant le perchlorate de tétra-isopropylammonium, le perchlorate de tétra-n-

butylammonium, le tétrafluoroborate de tétra-n-butylammonium, l'hexafluorophosphate de tétra-n-butylammonium et le trifluorométhanesulfonate de tétra-n-butylammonium.

5 11. Electrolyte solide polymérique selon la revendication 1, caractérisé en ce que les proportions pondérales du copolymère (a) au polyéthylèneglycol de faible poids moléculaire (b) se situent dans la gamme de 1: 0,1 à 1: 10.

10 12. Electrolyte solide polymérique selon la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité du diacrylate de polyéthylèneglycol se situe dans la gamme de 10 à 200 parties en poids sur la base de 100 parties en poids du total du copolymère (a) et du polyéthylèneglycol de faible poids moléculaire (b).

15 13. Electrolyte solide polymérique selon la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité du sel de métal alcalin ou du sel d'ammonium (c) se situe dans la gamme de 1 à 30 parties en poids sur la base de 100 parties en poids du total du copolymère (a), du polyéthylèneglycol de faible poids moléculaire (b) et du diacrylate de polyéthylèneglycol.



THIS PAGE BLANK (USPTO)